

EPO - DG 1

18. 07. 2005

(93)



# ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ

## ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ

Αριθμ. 1003569

Εχοντας υπόψη :

α) το άρθρο 8 παρ. 11 του νόμου 1733/87 "Μεταφορά τεχνολογίας, εφευρέσεις, τεχνολογική καινοτομία και σύσταση Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας"

β) την υπ' αρ. 15928/ΕΦΑ/1253 απόφαση του Υπουργού Βιομηχανίας, Ενέργειας και Τεχνολογίας "Κατάθεση αίτησης για χορήγηση Διπλώματος Ευρεσιτεχνίας ή Πιστοποιητικού Υποδείγματος Χρησιμότητας στον ΟΒΙ και τήρηση βιβλίων"

γ) την αίτηση που κατέθεσε ο ενδιαφερόμενος στον Ο.Β.Ι. στις 07-03-2000 με αριθμό 20000100073.

Απονέμουμε

Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας με θεωρημένα όλα τα κατά νόμον επισυναπτόμενα σχετικά έγγραφα, στους :

1) ΑΓΑΤΖΙΝΗ-ΛΕΟΝΑΡΔΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ (ποσοστό 70%)

ΒΑΛΤΙΝΩΝ 76

114 74 ΑΘΗΝΑ

2) ΔΗΜΑΚΗ ΔΗΜΗΤΡΑ (ποσοστό 30%)

ΘΕΟΤΟΚΗ 23

146 63 ΑΘΗΝΑ

ΤΟ Δ.Ε. 1003569 ΕΙΝΑΙ ΔΙΠΛΩΜΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΟ Δ.Ε. 1001555/31-05-91.

ΤΙΤΛΟΣ : " ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΣΩΡΟΥΣ, ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΑΡΑΙΟΥ ΘΕΠΚΟΥ ΟΞΟΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΖΕΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΕΡΟΥ, ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ . "

ΕΥΡΕΤΕΣ : 1) ΑΓΑΤΖΙΝΗ-ΛΕΟΝΑΡΔΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ 2) ΔΗΜΑΚΗ ΔΗΜΗΤΡΑ  
ΕΘΝΗΣ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ (INT.CL<sup>7</sup>) : C22B 23/00, C22B 3/08.

Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας αυτό, ισχύει μέχρι : 1-6-2011.

Αθήνα 23 Απριλίου 2001

Ο Γενικός Διευθυντής

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΣΑΜΟΥΗΛΙΔΗΣ



Μέθοδος ανάκτησης του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας διάλυμα αραιού θειϊκού οξέος που παρασκευάζεται με τη χρήση θαλασσινού νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5

Η εφεύρεση αναφέρεται στη χρήση του θαλασσινού νερού για την παραγωγή των διαλυμάτων εκχύλισης του αραιού θειϊκού οξέος τα οποία απαιτούνται κατά την εφαρμογή της υδρομεταλλουργικής μεθόδου εκχύλισης σε σωρούς των οξειδωμένων μεταλλευμάτων νικελίου και κοβαλτίου με αραιό θειϊκό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με σκοπό την εξαγωγή του νικελίου και του κοβαλτίου με τη μορφή υδατικού διαλύματος περιέχοντος κατιόντα νικελίου και κοβαλτίου. Με την παρούσα εφεύρεση βελτιώνεται η υδρομεταλλουργική μέθοδος εκχύλισης σε σωρούς για την εξαγωγή του νικελίου και του κοβαλτίου από τα φτωχά οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου χρησιμοποιώντας αραιό θειϊκό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σύμφωνα με το Δίπλωμα GR1001555.

Βιομηχανικώς, το νικέλιο εξάγεται από οξειδωμένα μεταλλεύματά του τόσο με πυρομεταλλουργικές (τήξη, προς παραγωγή matte νικελίου και τήξη προς παραγωγή σιδηρονικελίου) όσο και με υδρομεταλλουργικές (μέθοδος Caron με αμμωνιακή εκχύλιση και μέθοδος Freeport Sulphur με εκχύλιση με θειϊκό οξύ υπό πίεση) μεθόδους. Στην Ελλάδα, το νικέλιο εξάγεται από τα οξειδωμένα μεταλλεύματά του ως σιδηρονικέλιο, χρησιμοποιώντας μία πυρομεταλλουργική μέθοδο.

Δυστυχώς όμως, οι περισσότερες απ' αυτές τις μεθόδους είναι ενεργοβόρες, απευθύνονται σε πλούσια, σχετικά, κοιτάσματα νικελίου (με περιεκτικότητα σε νικέλιο μεγαλύτερη από 0.95-1%) και τέθηκαν σ' εφαρμογή σε εποχές κατά τις οποίες το πετρέλαιο ήταν φθηνό και πιστευόταν ότι για πολύ καιρό ακόμα θα αποτελούσε φθηνό καύσιμο. Έτσι, όλες οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι και η υδρομεταλλουργική μέθοδος Caron απαιτούν υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Η υδρομεταλλουργική μέθοδος Freeport Sulphur αν και έχει μειώσει την ενεργειακή κατανάλωση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί οικονομικά για φτωχά οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου επειδή απαιτεί ιδιαίτερα ακριβό εξοπλισμό (αυτόκλειστα, δοχεία εκτόνωσης), υψηλή θερμοκρασία εκχύλισης (230-260<sup>0</sup>C) και παρουσιάζει σοβαρά τεχνικά προβλήματα εξαιτίας του διαβρωτικού της χαρακτήρα<sup>(1,2,3)</sup>.

35

Η ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς χρησιμοποιώντας αραιό θειϊκό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως αναλυτικά έχει περιγραφεί στο Δίπλωμα GR1001555, δίνει τη δυνατότητα οικονομικής αξιοποίησης των φτωχών οξειδωμένων μεταλλευμάτων του νικελίου και του κοβαλτίου. Αλλά, για την εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου, απαιτούνται σημαντικές ποσότητες καθαρού (γλυκού) νερού για την παραγωγή των αραιών διαλυμάτων θειϊκού οξέος, που σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί είτε να μην επαρκούν ή να μη διατίθενται (έλλειψη ή αναγκαιότητα τροφοδοσίας του νερού σε κατοικημένες περιοχές). Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι κάθε βελτίωση/σεις της μεθόδου, που αφορά/αφορούν στη χρήση του νερού, θα καταστήσει/σουν τη μέθοδο αποδοτικότερη και οικονομικά πιο συμφέρουσα.

45

Με την παρούσα εφεύρεση, όπως περιγράφεται στη συνέχεια, χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη θαλασσινό νερό, νερά διαφόρων χημικών αναλύσεων καθώς και διάφορα

βιομηχανικά ή και αστικά απόβλητα, απαλλαγμένα στερεών, με σκοπό την παρασκευή αραιών διαλυμάτων θειϊκού οξέος που θα χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση οξειδωμένων μεταλλευμάτων του νικελίου και του κοβαλτίου χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα ούτε στη διαλυτοποίηση του μεταλλεύματος αλλά ούτε και στην επακολουθούσα επεξεργασία του μεταλλοφόρου διαλύματος. Η χρήση του θαλασσινού νερού αποσκοπεί στο να καταστήσει δυνατή την ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου με τη μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας αραιό θειϊκό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και σε περιοχές όπου είτε δεν υπάρχει επαρκώς διαθέσιμο καθαρό (γλυκό) νερό ή υπάρχει αλλά επιβαρύνει το κόστος της μεθόδου.

Σε μία εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε θαλασσινό νερό για την παρασκευή των διαλυμάτων του αραιού θειϊκού οξέος που προορίζονταν για την εκχύλιση σε σωρούς του οξειδωμένου μεταλλεύματος του νικελίου και του κοβαλτίου. Η μελέτη της εκχυλισιμότητας των οξειδωμένων μεταλλευμάτων του νικελίου και του κοβαλτίου σε σωρούς προσομοιάστηκε σε εργαστηριακές στήλες, εφαρμόζοντας την Τεχνική II. Η Τεχνική II, η συνεχής, δηλαδή, ανακύκλωση του διαλύματος εκχύλισης δια μέσου της στήλης του μεταλλεύματος, αφού προηγουμένως έχει διορθωθεί η συγκέντρωση του θειϊκού οξέος σε κάποια προκαθορισμένη τιμή, και μέχρι το πέρας της εκχύλισης του μεταλλεύματος, περιγράφεται αναλυτικότερα στο Δίπλωμα GR1001555. Το θαλασσινό νερό συλλέχθηκε από την περιοχή του Ευβοϊκού κόλπου, δεν υπέστη καμία επεξεργασία και περιείχε περίπου 1.35g/l μαγνήσιο, 0.8g/l ασβέστιο, 14 g/l νάτριο και μικρές ποσότητες άλλων μεταλλικών στοιχείων. Χρησιμοποιήθηκαν στήλες από PVC-glass, διαμέτρου 25cm και ύψους 2.5m, οι οποίες φορτώθηκαν με 178 kg οξειδωμένου μεταλλεύματος νικελίου με τη χημική σύσταση που δίνεται στον Πίνακα 1 και μέγεθος κόκκου -1cm. Η προκατεργασία του μεταλλεύματος έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο Δίπλωμα GR1001555, διαμορφώνοντας τη συνολική υγρασία του μεταλλεύματος στο 10% περίπου. Για την εκχύλιση σε στήλες, επιλέχθηκε ως ταχύτητα ροής του διαλύματος η τιμή των 32 l/ημέρα, που αντιστοιχεί σε 653 l/m<sup>2</sup>/ημέρα. Το διάλυμα εκχύλισης αποτελείτο από θαλασσινό νερό και θειϊκό οξύ, είχε κανονικότητα οξέος 2N και ο συνολικός όγκος του ως προς το βάρος του μεταλλεύματος διατηρήθηκε, καθ'όλη τη διάρκεια της εκχύλισης, στην τιμή 1.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν δίνονται στον Πίνακα 2.

Σε άλλες εφαρμογές της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκαν απόβλητα νερά ψύξεως από βιομηχανική εγκατάσταση, νερά έκπλυσης από εργοστάσια τροφίμων και αγροτικές εφαρμογές καθώς και οικιακά απόβλητα για την παρασκευή των διαλυμάτων εκχύλισης του αραιού θειϊκού οξέος και τη μελέτη της εκχυλισιμότητας των οξειδωμένων μεταλλευμάτων του νικελίου και του κοβαλτίου. Οι υπόλοιπες πειραματικές παράμετροι παρέμειναν οι ίδιες, όπως, ακριβώς περιγράφησαν και στην προηγούμενη εφαρμογή. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν δίνονται στον Πίνακα 3.

Από τη συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων που αναφέρονται στους Πίνακες 2 και 3, καθώς και των αποτελεσμάτων που έχουν αναφερθεί στο Δίπλωμα GR1001555, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Η τελική συγκέντρωση του νικελίου, του σιδήρου, του κοβαλτίου, του αλουμινίου και του χρωμίου στο μεταλλοφόρο διάλυμα, καθώς και η ποσοστιαία ανάκτηση των στοιχείων αυτών από το μέταλλευμα, δε διαφοροποιούνται χρησιμοποιώντας θαλασσινό

ή άλλης χημικής σύστασης νερό ή υγρό απόβλητο αντί του καθαρού (γλυκού) νερού για την παρασκευή του διαλύματος του αραιού θειϊκού οξέος που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση του μεταλλεύματος.

5

ΠΙΝΑΚΑΣ 1  
Χημική σύσταση του μεταλλεύματος

Συστατικό	Ποσοστό (%)
Ni (NiO)	0.91 (1.16)
Co (CoO)	0.065 (0.083)
Fe (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	31.97 (45.70)
Mg (MgO)	1.65 (2.74)
Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.14 (5.93)
Cr (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.54 (2.38)
Ca (CaO)	0.06 (0.08)
SiO <sub>2</sub>	33.49
Απώλεια πύρωσης 1000°C	3.11

- 10 2. Η τελική συγκέντρωση του μαγνησίου και του νατρίου στο μεταλλοφόρο διάλυμα είναι σημαντικά αυξημένες όταν χρησιμοποιείται θαλασσινό νερό και νερά με μεγάλη αρχική συγκέντρωση στα στοιχεία αυτά, γεγονός που οφείλεται στην υψηλότερη αρχική περιεκτικότητα των στοιχείων αυτών στα ποικίλης χημικής σύστασης νερά και στο θαλασσινό νερό σε σχέση με το καθαρό (γλυκό) νερό.
- 15 3. Η προκύπτουσα συγκέντρωση ιόντων του ασβεστίου (Ca<sup>2+</sup>) στα παραγόμενα μεταλλοφόρα διαλύματα είναι, γενικώς, πολύ χαμηλή λόγω της καταβύθισης του ασβεστίου ως θειϊκού ασβεστίου (γύψου), αν και η συγκέντρωση ισορροπίας του είναι δυνατόν να είναι λίγο υψηλότερη όταν χρησιμοποιούνται άλλα πλην του καθαρού (γλυκού) νερά λόγω της παρουσίας διαφόρων ανιόντων (π.χ. Cl<sup>-</sup>) σ' αυτά.
- 20 4. Καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στο λόγο Fe/Ni στο μεταλλοφόρο διάλυμα, στην ταχύτητα εκχύλισης ή στο μηχανισμό διαλυτοποίησης του μεταλλεύματος.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

25

30

1. ROODRA H.J and HERMANS J.M.A. (1981). "Energy constraints in extraction of nickel from oxide ores (I). Erzmetal, 34(2). pp.82-88.
2. SIMONS C.S. (1988). "The production of nickel: extractive metallurgy-past, present and future". In Proceedings of a symposium on the extractive metallurgy of nickel and cobalt, 117<sup>th</sup> TMS Annual Meeting, Phoenix Arizona, January 25-28, pp. 91-134.
3. BUCHANAN D.L. (1982). "Nickel: a commodity review". Occasional Papers of the Institution of Mining and Metallurgy.



ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Χημική ανάλυση μεταλλοφόρου διαλύματος και ποσοστιαία ανάκτηση των στοιχείων οξειδωμένου μεταλλεύματος του νικελίου κατά την εκχύλιση σε σωρούς. ( Διάλυμα εκχύλισης: θειικό οξύ σε θαλασσινό νερό, συγκέντρωσης 2N, Μέγεθος κόκκου: - 1cm, L/O: 0.8, Ταχύτητα ροής: 32l/day)

Χρόνος (ημέρες)	Ni (ppm)	% Ni ανάκτηση	Fe (ppm)	% Fe ανάκτηση	Co (ppm)	% Co ανάκτηση	Mg (ppm)	% Mg ανάκτηση	Al (ppm)	% Al ανάκτηση	Cr (ppm)	% Cr ανάκτηση	Si (ppm)	% Si ανάκτηση	Ca (ppm)	% Ca ανάκτηση	Λόγος Fe/Ni
5.6	1697	15.29	6863	1.76	99	14.69	5767	19.82	3870	8.80	269	1.12	267	0.14	388	40.96	4.04
11.2	3287	40.09	11782	4.10	174	34.80	6250	29.07	4860	14.95	425	2.40	364	0.26	253	36.14	3.58
16.8	4041	49.28	14900	5.18	204	40.74	8577	39.89	6760	20.80	555	3.14	254	0.18	298	42.57	3.69
22.4	4860	59.27	15795	5.49	253	50.60	10171	47.31	7270	22.37	646	3.65	200	0.14	199	28.43	3.25
28.0	4869	59.38	18913	6.58	259	51.78	11075	51.51	7780	23.94	737	4.16	200	0.14	199	28.43	3.88
ΤΕΛΙΚΗ % ΕΞΑΓΩΓΗ*	74.88		8.30		65.30		64.96		30.19		5.25						

\* Μετά από 1 κύκλο έκπλυσης με θαλασσινό νερό

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Χημική ανάλυση μεταλλοφόρου διαλύματος και ποσοστιαία ανάκτηση των στοιχείων οξειδωμένου μεταλλεύματος του νικελίου κατά την εκχύλιση σε σωρούς. ( Διάλυμα εκχύλισης: θειικό οξύ με μείγμα διαφόρων υγρών αποβλήτων , συγκέντρωσης 2N, Μέγεθος κόκκου: - 1cm, L/O: 0.8, Ταχύτητα ροής: 32l/day)

Χρόνος (ημέρες)	Ni (ppm)	% Ni ανάκτηση	Fe (ppm)	% Fe ανάκτηση	Co (ppm)	% Co ανάκτηση	Mg (ppm)	% Mg ανάκτηση	Al (ppm)	% Al ανάκτηση	Cr (ppm)	% Cr ανάκτηση	Si (ppm)	% Si ανάκτηση	Ca (ppm)	% Ca ανάκτηση	Λόγος Fe/Ni
5.6	1900	25.68	6600	2.60	105	19.87	3000	22.36	1635	6.40	278	2.22	190	0.15	23	4.71	3.47
11.2	2860	38.65	9180	3.61	156	29.52	5000	37.27	3875	15.18	395	3.15	100	0.08	10	2.05	3.21
16.8	3820	51.63	15750	6.20	185	35.00	5400	40.25	6180	24.21	416	3.32	15	0.01	10	2.05	4.12
22.4	4250	57.44	16150	6.36	205	38.79	5500	41.00	6520	25.54	445	3.55	15	0.01	10	2.05	3.80
28.0	4300	58.12	21350	8.41	250	47.30	5600	41.74	6880	26.95	510	4.07	15	0.01	10	2.05	4.97
ΤΕΛΙΚΗ % ΕΞΑΓΩΓΗ*	76.37		10.87		61.49		52.92		34.78		5.24						

\* Μετά από 2 κύκλους έκπλυσης με νερό

## ΑΞΙΩΣΕΙΣ

- 5 1. Η μέθοδος ανάκτησης του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας διάλυμα αραιού θειϊκού οξέος που παρασκευάζεται με τη χρήση θαλασσινού νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εφαρμόζει τη μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς για την ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου χρησιμοποιώντας

10 πολλαπλές ανακυκλώσεις διαλύματος αραιού θειϊκού οξέος δια μέσου ενός ή περισσοτέρων σωρών μεταλλεύματος, το pH του οποίου μπορεί προηγουμένως να διορθώνεται ή όχι, ανάλογα με την τεχνική που επιλέγεται (I ή II), και χαρακτηρίζεται αφενός από τη χρήση του θαλασσινού νερού για την παραγωγή των αραιών διαλυμάτων εκχύλισης του θειϊκού οξέος, αντικαθιστώντας το καθαρό (γλυκό) νερό,

15 και αφετέρου από την ύπαρξη επιπλέον ποσότητας νατρίου που προέρχεται από το θαλασσινό νερό, καθιστώντας μη αναγκαία την προσθήκη μονοδυνάμων κατιόντων, όπως π.χ.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ , κατά την ακολουθούσα φάση της απομάκρυνσης του σιδήρου και του αλουμινίου από το νικελιούχο μεταλλοφόρο διάλυμα, ενώ δεν μεταβάλλεται η τελική συγκέντρωση, η ταχύτητα εκχύλισης, η ποσοστιαία ανάκτηση του νικελίου, του κοβαλτίου, του σιδήρου, του χρωμίου και του αλουμινίου από το μετάλλευμα ούτε και ο λόγος Fe/Ni στο μεταλλοφόρο διάλυμα ή ο μηχανισμός της εκχύλισης του οξειδωμένου μεταλλεύματος του νικελίου και του κοβαλτίου.
- 25 2. Η μέθοδος ανάκτησης του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας διάλυμα αραιού θειϊκού οξέος που παρασκευάζεται με τη χρήση θαλασσινού νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σύμφωνα με την αξίωση 1, χαρακτηρίζεται από το ότι η χρήση του θαλασσινού νερού αυξάνει την τελική

30 συγκέντρωση του μεταλλοφόρου διαλύματος σε μαγνήσιο και ασβέστιο χωρίς όμως να μεταβάλλεται η ποσοστιαία ανάκτηση των στοιχείων αυτών από το μετάλλευμα.
- 35 3. Η μέθοδος ανάκτησης του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας διάλυμα αραιού θειϊκού οξέος που παρασκευάζεται με τη χρήση θαλασσινού νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σύμφωνα με τις αξιώσεις 1 και 2, χαρακτηρίζεται από το ότι κάθε τύπος νερού, ανεξαρτήτως χημικής σύστασης, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί χωρίς να μεταβληθεί η ανάκτηση του νικελίου και

40 του κοβαλτίου ή ο μηχανισμός εκχύλισης των οξειδωμένων μεταλλευμάτων του νικελίου και του κοβαλτίου, ενώ συγχρόνως τα μεταλλοφόρα διαλύματα που προκύπτουν περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες μεταλλοκατιόντων μαγνησίου, ασβεστίου και νατρίου, ανάλογα με το είδος του νερού που χρησιμοποιείται, αυξάνοντας τις ανακτήσιμες ποσότητες των στοιχείων αυτών από το μεταλλοφόρο

45 διάλυμα σε επόμενα στάδια επεξεργασίας και διευκολύνοντας την επεξεργασία των διαλυμάτων αυτών.
- 50 4. Η μέθοδος ανάκτησης του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας διάλυμα αραιού θειϊκού οξέος που παρασκευάζεται με τη χρήση θαλασσινού νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σύμφωνα με τις αξιώσεις 1

και 3, χαρακτηρίζεται από το ότι κάθε μορφής βιομηχανικό ή αστικό απόβλητο, απαλλαγμένο από στερεά υπολείμματα, χρησιμοποιείται για την παραγωγή των διαλυμάτων αραιού θειϊκού οξέος, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, που απαιτούνται για την εφαρμογή της μεθόδου χωρίς να αλλάζει ούτε το ποσοστό ανάκτησης του νικελίου και του κοβαλτίου από το μετάλλευμα αλλά ούτε και ο μηχανισμός εκχύλισης του οξειδωμένου μεταλλεύματος του νικελίου και του κοβαλτίου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

5 Μέθοδος ανάκτησης του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας διάλυμα αραιού θειϊκού οξέος που παρασκευάζεται με τη χρήση θαλασσινού νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

10 Η εφεύρεση αναφέρεται στη χρήση του θαλασσινού νερού ή νερών διαφόρων χημικών αναλύσεων ή διαφόρων βιομηχανικών ή και αστικών αποβλήτων, απαλλαγμένων στερεών, για την παραγωγή των διαλυμάτων εκχύλισης του αραιού θειϊκού οξέος που απαιτούνται κατά την εφαρμογή της υδρομεταλλουργικής μεθόδου εκχύλισης σε σωρούς των οξειδωμένων μεταλλευμάτων νικελίου και κοβαλτίου με αραιό θειϊκό οξύ σε  
15 μορφή υδατικού διαλύματος περιέχοντος κατιόντα νικελίου και κοβαλτίου. Αποτελεί βελτίωση της μεθόδου που περιγράφεται στο Δίπλωμα GR1001555.

Με την προτεινόμενη μέθοδο, καθίσταται δυνατή η ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου με τη μέθοδο της εκχύλισης σε  
20 σωρούς χρησιμοποιώντας αραιό θειϊκό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε περιοχές όπου είτε δεν υπάρχει διαθέσιμο καθαρό (γλυκό) νερό ή υπάρχει αλλά επιβαρύνει το κόστος της μεθόδου, χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα ούτε στη διαλυτοποίηση του μεταλλεύματος αλλά ούτε και στην επακολουθούσα επεξεργασία του μεταλλοφόρου διαλύματος. Σε διάφορες εφαρμογές της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από  
25 θαλασσινό νερό, βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα με σκοπό την παρασκευή των διαλυμάτων του αραιού θειϊκού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση οξειδωμένων μεταλλευμάτων νικελίου και κοβαλτίου με τη μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς και μελετήθηκε η εκχυλισσιμότητα των οξειδωμένων μεταλλευμάτων του νικελίου και του κοβαλτίου.

30



# ΤΕΛΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αριθμ. αιτ. ΔΕ : 20000100073

Αριθμ. ΔΕ :

Κατηγορ.	ΣΧΕΤΙΚΑ ΕΓΓΡΑΦΑ & αναφορές σε τμήματά τους	Σχέση με αξίωση	Διεθν. Ταξινόμηση Int. Cl. <sup>7</sup>
	<p>Η έρευνα βασίστηκε σε έγγραφα που κατατέθηκαν μετά το 1978. Ειδικότερα, έγινε σε δημοσιευμένες Ευρωπαϊκές, Διεθνείς &amp; Αμερικάνικες αιτήσεις ΔΕ, σε περίληψεις στην αγγλική Γαλλογερμανικών αιτήσεων ΔΕ &amp; σε Ελληνικές αιτήσεις ΔΕ με προτεραιότητα. Πάντως, είναι δυνατόν να αναφερθούν στην Εκθεση Ερευνας και έγγραφα επαλέων των αναφερομένων.</p>		<p>C22B 23/00 C22B 3/08</p>
A	<p>DATABASE WPI Τομέας Ch, Εβδομάδα 197840 Derwent Publications Ltd., London, GB Τάξη M25, AN 1978-72007A XP002152253 &amp; SU-A-580 240 (URALS COPPER IND) 9 Νοεμβρίου 1977 * περίληψη *</p>		
A	<p>DATABASE WPI Τομέας Ch, Εβδομάδα 199612 Derwent Publications Ltd., London, GB Τάξη M25, AN 1996-114884 XP002152254 &amp; RU-C-2 038 470 (URALS COPPER IND RES DES INST) 27 Ιουνίου 1995 * περίληψη *</p>		<p>Τεχνικά πεδία που ερευνήθηκαν</p>
A	<p>DATABASE WPI Τομέας Ch, Εβδομάδα 198751 Derwent Publications Ltd., London, GB Τάξη M25, AN 1987-360908 XP002152255 &amp; SU-A-1 308 639 (AS KAZA METAL ENRIC) 7 Μαΐου 1987 * περίληψη *</p>	- / --	C22B
<p>Ημερομηνία ολοκλήρωσης της Εκθέσης Ερευνας : 4-4-2001</p>			

X : έγγραφο πολύ σχετικό  
Y : έγγραφο πολύ σχετικό σε συνδυασμό  
A : τεχνολογικό υπόβαθρο  
O : μη γραπτή αποκάλυψη  
P : ενδιαμέσο έγγραφο  
& : μέλος της ίδιας οικογένειας εφευρέσεων

T : θεωρία ή αρχή της βάσης της εφεύρεσης  
E : προγενέστερο έγγραφο ΔΕ που δημοσιεύτηκε με  
άλλο έγγραφο της ίδιας κατηγορίας κατά ή μετά  
την ημερομηνία κατάθεσης  
D : έγγραφο αναφερόμενο στην αίτηση  
L : έγγραφο αναφερόμενο για άλλους λόγους

# ΤΕΛΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αριθμ. αιτ. ΔΕ : 20000100073

Αριθμ. ΔΕ :

Κατηγ.	ΣΧΕΤΙΚΑ ΕΓΓΡΑΦΑ & αναφορές σε τμήματά τους	Σχέση με αξίωση	Διεθν. Ταξινόμηση Int. Cl. <sup>7</sup>
A	DJAMAL-EDDINE AKRETCHÉ ET AL.: "Selective leaching of a polymetallic complex ore by sulphuric acid and thiourea mixed with sea water" HYDROMETALLURGY τόμος 38, No. 2, Ιούλιος 1995 σελίδες 189-204 XP002152252 Amsterdam, NL * σελίδα 197, σχήμα 10 *		
A	DE-A-24 18 441 (CRONJAEGER HELMUT DIPL ING) 30 Οκτωβρίου 1975 * αξιώσεις 1, 5 *		
	-----		Τεχνικά πεδία που ερευνήθηκαν
Ημερομηνία ολοκλήρωσης της Εκθεσης Ερευνας : 4-4-2001			

X : έγγραφο πολύ σχετικό  
Y : έγγραφο πολύ σχετικό σε συνδυασμό  
A : τεχνολογικό υπόβαθρο  
O : μη γραπτή αποκάλυψη  
P : ενδιάμεσο έγγραφο  
& : μέλος της ίδιας οικογένειας εφευρέσεων

T : θεωρία ή αρχή της βάσης της εφεύρεσης  
E : προγενέστερο έγγραφο ΔΕ που δημοσιεύτηκε με  
άλλο έγγραφο της ίδιας κατηγορίας κατά ή μετά  
την ημερομηνία κατάθεσης  
D : έγγραφο αναφερόμενο στην αίτηση  
L : έγγραφο αναφερόμενο για άλλους λόγους

9574

POLICE STATION of ACROPOLIS  
Certified Copy from the Original  
No 1882243, issued on 05.12.1978  
Athens, 19.07.2002  
Officer on duty Signature and Seal

**THE HELLENIC INDUSTRIAL PROPERTY ORGANISATION**  
**PATENT**  
**No 1003569**

Taking into account:

- a) Article 8, par. 11 of the Greek Law 1733/87 on "Technology transfer, inventions, technological innovations and setting-up of an Atomic Energy Committee"
- b) The Ministerial Decision 15928/ΕΦΑ/1253 of the Greek Ministry of Industry, Energy and Technology on "Filing for an application for a Patent or Utility Model Patent before the Hellenic Industrial Property Organisation and record keeping"
- c) The application filed by the person concerned before the Hellenic Industrial Property Organisation on 07.03.2000 under No 20000100073

**We confer**

This Patent accompanied by all relevant and attached documents certified according to the Greek Law, to:

- 1) **AGATZINI-LEONARDOU STYLIANI (70%)**  
VALTINON 76  
114 74 ATHENS
- 2) **DIMAKI DIMITRA (30%)**  
THEOTOKI 23  
146 63 ATHENS


THE PATENT NO.1003569 IS A PATENT OF ADDITION TO THE PATENT NO.1001555/31.05.91.

TITLE: "METHOD FOR EXTRACTION OF NICKEL AND/OR COBALT FROM NICKEL AND/OR COBALT OXIDE ORES BY HEAP LEACHING WITH A DILUTE SULPHURIC ACID SOLUTION, PREPARED FROM SEA WATER AT AMBIENT TEMPERATURE."

INVENTORS: 1) AGATZINI-LEONARDOU STYLIANI 2) DIMAKI DIMITRA  
INTERNATIONAL CLASSIFICATION (INT.CL<sup>7</sup>) C22B 23/00, C22B 3/08.

This Patent is valid until: 01.06.2011.

Athens, 23 April 2001  
The General Manager  
EMMANOUIL SAMOUILIDIS  
Signature and Seal

  
True translation of the attached document  
S. Spanoudakis

# METHOD FOR EXTRACTION OF NICKEL AND/OR COBALT FROM NICKEL AND/OR COBALT OXIDE ORES BY HEAP LEACHING WITH A DILUTE SULPHURIC ACID SOLUTION, PREPARED FROM SEA WATER, AT AMBIENT TEMPERATURE

5

## FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to the use of sea water for the preparation of a dilute sulphuric acid solution required for the application of the heap leaching technique to nickel and/or cobalt oxide ores in order to extract the nickel and/or cobalt contained in the ore in the form of an aqueous solution containing nickel and/or cobalt cations. The present invention improves the hydrometallurgical method of heap leaching of nickel and/or cobalt oxide ores using dilute sulphuric acid at ambient temperature, according to Patent GR1001555.

15

## BACKGROUND OF THE INVENTION

Industrially, nickel is extracted from its oxide ores by the use of pyrometallurgical (smelting for nickel matte production and smelting for ferronickel production) as well as hydrometallurgical (Caron's reduction roast-ammonium carbonate leaching process and Freeport Sulphur method of pressure leaching with sulphuric acid) methods. In Greece, nickel is extracted from its oxide ores as ferronickel, using a pyrometallurgical method.

Unfortunately, though, most of these methods are energy consuming and suitable for exploiting relatively high grade nickel ores (with a nickel content higher than 0.95-1%) and have been invented in periods when oil was cheap and when it was believed, in general, that oil would remain a cheap fuel. Thus, all pyrometallurgical methods and the hydrometallurgical Caron's method require high energy consumption. The hydrometallurgical Freeport Sulphur method, despite the fact that it has achieved a reduction of the energy consumption associated with its application, cannot be economically used for low-grade nickel oxide ores as it requires expensive equipment (autoclaves, flash tanks), a high extraction temperature (230-260 degrees Celcius) and is associated with severe engineering problems due to its corrosive nature<sup>(1,2,3)</sup>.

The extraction of nickel and/or cobalt from the oxide ores of nickel and/or cobalt by heap leaching using dilute sulphuric acid at ambient temperature, as described in detail in Patent GR1001555, enables economical exploitation of low-grade nickel and/or cobalt oxide ores. However, the application of this method requires significant quantities of fresh water for producing the dilute sulphuric acid solutions which, in certain cases, may not be available (lack of water or need to use the water in inhabited regions). It is, therefore, evident that any improvement of the method, regarding the use of water, will render it more efficient and more interesting economically.

The present invention, as will be described below, relates to the use of sea water, water of various compositions as well as various industrial or municipal effluents, free of solids, for preparing dilute sulphuric acid solutions that will be used for the leaching of nickel and/or cobalt oxide ores without affecting either the solubility of the ore or the subsequent treatment of the metals containing leach liquor (pregnant solution) produced. The use of sea water aims at making possible the extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores using the technique of heap leaching with dilute sulphuric

50



acid, at ambient temperatures, also in regions where there is no fresh water or the use of fresh water renders the method very expensive.

## DESCRIPTION OF THE INVENTION

5

The method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature comprises a method for leaching nickel and/or cobalt oxide ores in heaps using dilute sulphuric acid, prepared from sea water, water of various compositions or various industrial or municipal effluents, at ambient temperature.

10

In an application of the above method, sea water was used for preparing a dilute solution of sulphuric acid which was, then, used for the heap leaching of a nickel and cobalt oxide ore. Heap leaching was simulated by column leaching, applying technique II. Technique II, i.e. the continuous recycling of the leach solution with adjustment of the sulphuric acid concentration to a predetermined value at the end of each leach cycle, is described, in detail, in Patent GR1001555. The sea water was collected from the region of the Gulf of Euboea and had not been subjected to any processing prior to leaching. It contained 1.35 g/l magnesium, 0.8 g/l calcium, 14 g/l sodium and small quantities of other metals. The columns used were made of transparent PVC material with internal diameter  $d = 0.25$  m and height  $h = 2.5$  m. They were charged with 178 Kg of nickel and cobalt oxide ore with a composition as shown in Table 1 and a particle size less than 1 cm. Pretreatment of the ore with water was performed according to the procedure of Patent GR1001555, reaching an overall moisture of about 10 %. For the leaching in columns, the leach solution consisted of sea water and sulphuric acid with an acid normality of 2N and its flowrate was 32 l/day, corresponding to a value of 653 l/m<sup>2</sup> day. The ratio of the leach solution volume to the ore weight (L/O) was 1 l/kg. The results obtained are given in Table 2.

20

25

30

TABLE I  
Chemical analysis of the nickel oxide ore

35

40

Component	Content (wt %)
Ni (NiO)	0.91 (1.16)
Co (CoO)	0.065 (0.083)
Fe (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	31.97 (45.70)
Mg (MgO)	1.65 (2.74)
Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.14 (5.93)
Cr (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.54 (2.38)
Ca (CaO)	0.06 (0.08)
SiO <sub>2</sub>	33.49
Loss on ignition at 1000°C	3.11

TABLE 2

Chemical analysis of the leach liquor and percent extraction of metal cations during heap leaching of the nickel oxide ore  
(Sulphuric acid concentration in sea water: 2N, grain size: - 1cm, L/O: 1l/kg, flowrate: 32l/day)

Time (days)	Ni (ppm)	%Ni recovery	Fe (ppm)	%Fe recovery	Co (ppm)	%Co recovery	Mg (ppm)	%Mg recovery	Al (ppm)	%Al recovery	Cr (ppm)	%Cr recovery	Si (ppm)	%Si recovery	Ca (ppm)	%Ca recovery	Fe/Ni Ratio
5.6	1697	15.29	6863	1.76	99	14.69	5767	19.82	3870	8.80	269	1.12	267	0.14	388	40.96	4.04
11.2	3287	40.09	11782	4.10	174	34.80	6250	29.07	4860	14.95	425	2.40	364	0.26	253	36.14	3.58
16.8	4041	49.28	14900	5.18	204	40.74	8577	39.89	6760	20.80	555	3.14	254	0.18	298	42.57	3.69
22.4	4860	59.27	15795	5.49	253	50.60	10171	47.31	7270	22.37	646	3.65	200	0.14	199	28.43	3.25
28.0	4869	59.38	18913	6.58	259	51.78	11075	51.51	7780	23.94	737	4.16	200	0.14	199	28.43	3.88
FINAL % EXTRACTION*	74.88	8.30			65.30		64.96		30.19		5.25						

\* After one cycle of washing with sea water

TABLE 3

Chemical analysis of the leach liquor and percent extraction of metal cations during heap leaching of the nickel oxide ore  
(Sulphuric acid concentration in a mixture of various effluent streams: 2N, grain size: - 1cm, L/O: 1l/kg, flowrate: 32l/day)

Time (days)	Ni (ppm)	%Ni recovery	Fe (ppm)	%Fe recovery	Co (ppm)	%Co recovery	Mg (ppm)	%Mg recovery	Al (ppm)	%Al recovery	Cr (ppm)	%Cr recovery	Si (ppm)	%Si recovery	Ca (ppm)	%Ca recovery	Fe/Ni Ratio
5.6	1900	25.68	6600	2.60	105	19.87	3000	22.36	1635	6.40	278	2.22	190	0.15	23	4.71	3.47
11.2	2860	38.65	9180	3.61	156	29.52	5000	37.27	3875	15.18	395	3.15	100	0.08	10	2.05	3.21
16.8	3820	51.63	15750	6.20	185	35.00	5400	40.25	6180	24.21	416	3.32	15	0.01	10	2.05	4.12
22.4	4250	57.44	16150	6.36	205	38.79	5500	41.00	6520	25.54	445	3.55	15	0.01	10	2.05	3.80
28.0	4300	58.12	21350	8.41	250	47.30	5600	41.74	6880	26.95	510	4.07	15	0.01	10	2.05	4.97
FINAL % EXTRACTION**	76.37	10.87			61.49		52.92		34.78		5.24						

\*\* After two cycles of washing with effluent water

In other applications of the method, there were used effluent cooling water from industrial installations, washouts from food plants and agricultural applications as well as municipal effluents for the preparation of the leach solutions used for the heap leaching of nickel and cobalt oxide ores. The other experimental parameters remained the same as described in the previous application. Results are reported in Table 3.

From the comparative study of the results of Tables 2 and 3, as well as the results reported in Patent GR100155, the following conclusions can be drawn:

1. The final concentrations of nickel, iron, cobalt, aluminium and chromium in the produced from heap leaching leach liquor (pregnant solution) as well as the percent extraction values of these elements from the ore are not differentiated when sea water, water of various compositions or effluent water is used for the preparation of the dilute sulphuric acid solution used for the ore leaching.
2. The final concentrations of magnesium and sodium in the leach liquor (pregnant solution) are significantly higher when sea water or water with a high concentration of these elements is used, due to the higher initial concentration of these elements in the sea water or in various types of water, relative to the fresh water.
3. The resulting calcium concentration in the leach liquor (pregnant solution) produced is, in general, very low due to the precipitation of calcium as calcium sulphate (gypsum), although its equilibrium concentration can be slightly higher when water other than fresh is used, due to the presence of certain anions (e.g. Cl<sup>-</sup>) in it.
4. No differentiation of the Fe/Ni ratio, the extraction rate or the mechanism of the ore leaching is noticed during leaching with sea water, effluent water or any type of water used, relative to fresh water.

#### REFERENCES

1. ROODRA H.J and HERMANS J.M.A. (1981). "Energy constraints in extraction of nickel from oxide ores (I). Erzmetal, 34(2). pp.82-88.
2. SIMONS C.S. (1988). "The production of nickel: extractive metallurgy-past, present and future". In Proceedings of a symposium on the extractive metallurgy of nickel and cobalt, 117<sup>th</sup> TMS Annual Meeting, Phoenix Arizona, January 25-28, pp. 91-134.
3. BUCHANAN D.L. (1982). "Nickel: a commodity review". Occasional Papers of the Institution of Mining and Metallurgy.

## CLAIMS

1. The method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature applies the technique of heap leaching for the extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores using multiple recycling of the dilute sulphuric acid leach solution, the acid concentration of which may be optionally adjusted to a predetermined value depending on the technique used (I or II), through one or more heaps and it is characterized by the use of sea water, replacing fresh water, for the preparation of the dilute sulphuric acid solution, which acts as the leaching agent, as well as by the presence of sodium ions, originating from the sea water, in the produced leach liquor (pregnant solution), rendering the addition of cations such as  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  not necessary in the subsequent stage of iron removal as jarosite from the nickel and/or cobalt containing leach liquor (pregnant solution) while the final concentrations and percent extraction values of nickel, cobalt, iron, chromium and aluminium, the ratio Fe/Ni in the leach liquor and the mechanism of the ore leaching remain unchanged.
2. The method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature, according to claim 1, is characterized by that the use of sea water increases the final magnesium and calcium concentrations of the produced leach liquor (pregnant solution) without, however, affecting the percent extraction of these elements from the ore.
3. The method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature, according to claims 1 and 2, is characterized by that any type of water, irrespective of its chemical composition, can be used without affecting nickel and cobalt extraction from the ore or the ore leaching mechanism, while, at the same time, the produced leach liquor (pregnant solution) can contain higher concentrations of magnesium, calcium and sodium, depending on the type of water used, than those contained in fresh water, thus increasing the recoverable quantities of these cations from the produced leach liquor (pregnant solution) and facilitating the subsequent treatment of the leach liquor.
4. The method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature, according to claims 1, 2 and 3, is characterized by that any type of industrial or municipal effluent water stream, free of solid residues, can be used for the preparation, of the dilute sulphuric acid solution required for the application of the method, without affecting either the percent extraction values of nickel and/or cobalt from the nickel and/or cobalt oxide ore or the ore leaching mechanism.



**ABSTRACT**

**METHOD FOR EXTRACTION OF NICKEL AND/OR COBALT FROM NICKEL  
5 AND/OR COBALT OXIDE ORES BY HEAP LEACHING WITH A DILUTE  
SULPHURIC ACID SOLUTION, PRODUCED FROM SEA WATER, AT AMBIENT  
TEMPERATURE**

The invention relates to the use of sea water or water of various chemical  
10 compositions or municipal effluent streams, free of residual solids, for the preparation of  
a dilute sulphuric acid solution required for the application of the hydrometallurgical  
method for the extraction of nickel and/or cobalt, in the form of an aqueous solution  
containing nickel and cobalt cations, from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching  
with a dilute sulphuric acid solution at ambient temperature. It concerns an improvement  
15 of the method described in Patent GR1001555.

The proposed method renders possible or more economic the extraction of nickel  
and/or cobalt from nickel and/or cobalt ores by heap leaching with dilute sulphuric acid,  
at ambient temperature, also in regions where fresh water is either not available or costly,  
20 without affecting the ore leaching mechanism or the subsequent treatment of the produced  
leach liquor (pregnant solution).

In various applications of the method, there were used samples of sea water, industrial  
and municipal effluents in order to prepare solutions of dilute sulphuric acid which were  
25 used as the leaching agents for the extraction of nickel and cobalt from nickel and cobalt  
oxide ores by heap leaching at ambient temperature and the leachability of such ores by  
heap leaching was fully studied.

## CLAIMS

1.The method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature applies the technique of heap leaching for the extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores using multiple recycling of the dilute sulphuric acid leach solution, the acid concentration of which may be optionally adjusted to a predetermined value depending on the technique used (I or II), through one or more heaps and it is characterized by the use of sea water, replacing fresh water, for the preparation of the dilute sulphuric acid solution, which acts as the leaching agent, as well as by the presence of sodium ions, originating from the sea water, in the produced leach liquor (pregnant solution), rendering the addition of cations such as  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  not necessary in the subsequent stage of iron removal as jarosite from the nickel and/or cobalt containing leach liquor (pregnant solution) while the final concentrations and percent extraction values of nickel, cobalt, iron, chromium and aluminium, the ratio  $Fe/Ni$  in the leach liquor and the mechanism of the ore leaching remain unchanged.

2.the method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient

Μεταφραστικό Γραφείο Υπουργείου Εξωτερικών, Αθήνα

Bureau des Traductions du Ministère des Affaires Etrangères, Athènes

Hellenic Republic, Ministry of Foreign Affairs, Translation Office, Athens

temperature, according to claim 1, is characterized by that the use of sea water increases the final magnesium and calcium concentrations of the produced leach liquor (pregnant solution) without, however, affecting the percent extraction of these elements from the ore.

3. the method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature, according to claims 1 and 2, is characterized by that any type of water, irrespective of its chemical composition, can be used without affecting nickel and cobalt extraction from the ore or the ore leaching mechanism, while, at the same time, the produced leach liquor (pregnant solution) can contain higher concentrations of magnesium, calcium and sodium, depending on the type of water used, than those contained in fresh water, thus increasing the recoverable quantities of these cations from the produced leach liquor (pregnant solution) and facilitating the subsequent treatment of the leach liquor.

4. The method for extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature, according to claims 1, 2 and 3, is characterized by that any type of industrial or municipal effluent water stream, free of solid residues, can be used for the

Μεταφραστικό Γραφείο Υπουργείου Εξωτερικών, Αθήνα

Bureau des Traductions du Ministère des Affaires Etrangères, Athènes

Hellenic Republic, Ministry of Foreign Affairs, Translation Office, Athens

ΕΠΙΣΗΜΗ ΜΕΤΑΦΡΑΣΗ TRADUCTION OFFICIELLE OFFICIAL TRANSLATION No 95724

preparation, of the dilute sulphuric acid solution required for the application of the method, without affecting either the percent extraction values of nickel and/or cobalt from the nickel and/or cobalt oxide ore or the ore leaching mechanism.

Certified photocopy by the Police Station of Acropolis  
19.7.2002/SEAL

True translation of the attached greek document

Athens 25.7.2002

S.Spanoudakis

Translator

Μεταφραστικό Γραφείο Υπουργείου Εξωτερικών, Αθήνα

Bureau des Traductions du Ministère des Affaires Etrangères, Athènes

Hellenic Republic, Ministry of Foreign Affairs, Translation Office, Athens



ABSTRACT

METHOD FOR EXTRACTION OF NICKEL AND/OR COBALT FROM NICKEL AND/OR COBALT OXIDE ORES BY HEAP LEACHING WITH A DILUTE SULPHURIC ACID SOLUTION, PRODUCED FROM SEA WATER AT AMBIENT TEMPERATURE

The invention relates to the use of sea water or water of various chemical compositions or municipal effluent streams, free of residual solids, for the preparation of the dilute sulphuric acid solution required for the application of the hydrometallurgical method for the extraction of nickel and/or cobalt, in the form of an aqueous solution containing nickel and cobalt cations, from nickel and/or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution at ambient temperature. It concerns an improvement of the method described in Patent GR1001555.

The proposed method renders possible or more economic the extraction of nickel and/or cobalt from nickel and/or cobalt ores by heap leaching with dilute sulphuric acid, at ambient temperature, also in regions where fresh water is either not available or costly, without affecting the ore leaching mechanism or the subsequent treatment of the produced leach liquor (pregnant solution).

Μεταφραστικό Γραφείο Υπουργείου Εξωτερικών, Αθήνα

Bureau des Traductions du Ministère des Affaires Etrangères, Athènes

Hellenic Republic, Ministry of Foreign Affairs, Translation Office, Athens

ΕΠΙΣΗΜΗ ΜΕΤΑΦΡΑΣΗ TRADUCTION OFFICIELLE OFFICIAL TRANSLATION No

In various applications of the method, there were used samples of sea water, industrial and municipal effluents in order to prepare solutions of dilute sulphuric acid which were used as the leaching agents for the extraction of nickel and cobalt from nickel and cobalt oxide ores by heap leaching at ambient temperature and the leachability of such ores by heap leaching was fully studied.

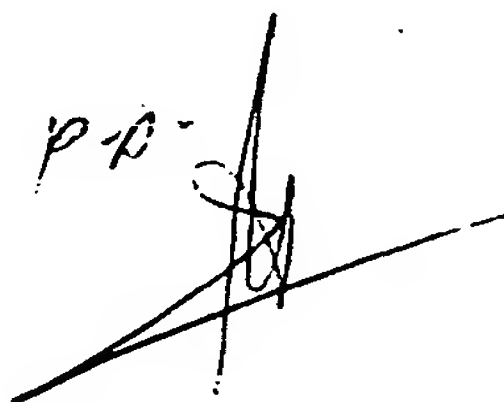
Certified photocopy by the Police Station of Acropolis  
19.7.2002/SEAL

True translation of the attached greek document

Athens 25.7.2002

S.Spanoudakis

Translator

PR-  


Μεταφραστικό Γραφείο Υπουργείου Εξωτερικών, Αθήνα

Bureau des Traductions du Ministère des Affaires Etrangères, Athènes

Hellenic Republic, Ministry of Foreign Affairs, Translation Office, Athens